

DEUTSCHES PATENTAMT



AUSLEGESCHRIFT 1 028 579

St 5173 IV b/12p

ANMELDETAG: 4. AUGUST 1952

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT:

24. APRIL 1958

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Pyridin aus Ammoniak-sättigerflüssigkeit, das in erster Linie bei Sättigern der direkten Ammoniakgewinnung aus Kohlendestillationsgasen anzuwenden ist, jedoch auch bei Sättigern der sogenannten indirekten Ammoniakgewinnung Anwendung finden könnte.

Das Pyridin ist bekanntlich in rohen Destillationsgasen von Koksöfen enthalten und gelangt mit diesen Gasen in die Nebenproduktgewinnungsanlage hinein. Es ist nach der Rohgaskühlung und -reinigung sowohl im Gas als auch in den ausfallenden Kondensaten, im Teer und Ammoniakwasser, enthalten. Bei der direkten bzw. halbdirekten Ammoniakgewinnung ist das Pyridin sowohl in dem zum Ammoniak-sättiger ziehenden Gas als auch in den ebendahin geführten Ammoniakdestillationsdämpfen des aufzuarbeitenden Ammoniakwassers zu finden. Wenn es mit dem Gas- bzw. Destillationsdampfstrom in das Ammoniak-sättigerbad gelangt, wird es von der darin enthaltenen Schwefelsäure zu Pyridinsulfat gebunden, und dieses Bad muß einige Zeit nach dem Ansetzen mit Pyridinsulfat gesättigt sein. Von diesem Zeitpunkt an geht dann Pyridin in freier Form mit dem Abgas bzw. den Abschwaden des Sättigers weiter. Ein Teil des zugeführten Pyridins gelangt in das aus dem Bad herausgefällte Ammoniumsulfat als Pyridinsulfat hinein, weil ja solches ständig in der Sättigerflüssigkeit als Vorrat enthalten ist. Dies ist zwar eine nicht erhebliche, aber doch unerwünschte Verunreinigung des Ammoniumsulfats.

Es ist bekannt, das Pyridin aus der Sättigerflüssigkeit, in der es als Pyridinsulfat enthalten ist, dadurch herauszuholen, daß man in Teilen der Sättigerflüssigkeit die als Überschuß vorhandene Schwefelsäure durch Ammoniak neutralisiert; hierbei wird das Pyridin als solches freigesetzt und kann durch verschiedenerlei Verfahrensmaßnahmen isoliert werden. Bei derartigen im allgemeinen diskontinuierlichen Verarbeitungen kann man jedoch eine vollständige Gewinnung des vom Gasstrom in den Sättiger hereingetragenen Pyridins nicht zustande bringen. Außerdem besteht dabei aber auch immer der Mangel, daß das Pyridin nach wie vor in der Ausgangssättigerflüssigkeit als Pyridinsulfat mindestens in erheblicher Konzentration vorhanden ist oder sein muß, da in den bekannten Fällen nur unter solchen Bedingungen an ein Herausholen des Pyridins durch Neutralisieren gedacht werden kann.

Bei dem Verfahren nach der Erfindung geschieht die Gewinnung des Pyridins aus schwefelsäurehaltiger Ammoniak-sättigerflüssigkeit im Gegensatz zu den bekannten Verfahren auf rein kontinuierlichem Wege in der Weise, daß man einen ammoniakhaltigen Gas-

Verfahren zur Gewinnung von Pyridin aus schwefelsäurehaltiger Ammoniak-sättigerflüssigkeit

Anmelder:

Fa. Carl Still,
Recklinghausen (Westf.), Kaiserwall 21

Dr. Josef Schmidt, Recklinghausen (Westf.),
und Dipl.-Ing. Robert Ostrovsky, Bottrop,
sind als Erfinder genannt worden

2

oder Luftstrom in einer Gegenstrom-Berieselungsvorrichtung kontinuierlich mit dem zu neutralisierenden Teil der Sättigerflüssigkeit bei Temperaturen von etwa 80° C in Berührung bringt, dadurch das zu gewinnende Pyridin gasförmig in den Gasstrom überführt und hierauf das erhaltene pyridinhaltige Gasgemisch nach an sich bekannten Methoden aufarbeitet. So wird durch ständiges Herausholen des Pyridins auf der Sättigerflüssigkeit das sich einstellende Gleichgewicht gestört — also gar nicht erreicht — und damit das gesamte mit dem Gas eingebrachte Pyridin von der Schwefelsäure der Sättigerflüssigkeit als Pyridinsulfat gebunden und zurückgehalten. Hierzu wird von dem einen dauernden großen Vorrat darstellenden Sättigerbad, welches stetes einen gewissen Überschuß an freier Schwefelsäure enthält, ständig ein kleiner Teilstrom, etwa je Stunde ein Vierundzwanzigstel der Badmasse, entnommen und in einer besonderen Vorrichtung mit einem ammoniakhaltigen Gas- oder Luftstrom unter unmittelbarer Einwirkung im Gegenstrom so behandelt, daß das Ammoniak in geringem Überschuß die freie Schwefelsäure vollständig neutralisiert, wobei das Pyridin aus der vorherigen Form des Pyridinsulfats frei gemacht wird. Das Pyridin wird dabei dem Gas- bzw. Luftstrom aufgeladen und mit diesem in eine weitere Behandlungsstufe übergeführt, durch welche das Pyridin aus dem Gas- bzw. Luftstrom herausgeholt wird, um es zu isolieren. Eine Behandlungsweise dieser Art kann z. B. eine Waschung mit einer niedrig siedenden Benzolwaschölfraction sein, welche das Pyridin absorbiert. Der neutralisierte und von Pyridin befreite Teilstrom der Ammoniak-sättigerflüssigkeit wird dann erfindungsgemäß in das Sättigerbad zurückgeführt. Durch die Anwendung

dieses ständig kreisenden Stromes von Ammoniak-sättigerflüssigkeit, der aus dem Bad entnommen und nach Entfernung und Gewinnung seines Pyridins in den Sättiger zurückgebracht wird, kann im Beharrungszustand erreicht werden, daß das ganze von dem Gasstrom hereingetragene Pyridin erfaßt und gewonnen wird, so daß praktisch nichts davon in die Abgase des Sättigers oder in das ausgefällte Ammoniumsalz übergeht.

Zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung und seiner geschilderten verschiedenen Ausführungsformen ist eine Gesamteinrichtung geeignet, welche in der Zeichnung als eine Aufrißdarstellung schematisch wiedergegeben ist.

Aus dem im Sättiger 1 dauernd vorhandenen Bad 2 von schwefelsaurer konzentrierter Ammoniumsulfatlösung mit einem Überschußgehalt an freier Schwefelsäure von durchschnittlich etwa 6% wird das im Bodenteil angesammelte und ausgefällte Ammoniumsulfat durch den Ejektor 3 herausgehoben und gelangt in üblicher Weise als ein mit Badflüssigkeit durchsetzter Schlamm über das Ejektorheberrohr 4 und den Salzkasten 5 in die Schleudervorrichtung 6 hinein. Die ausgeschleuderten flüssigen Bestandteile zusammen mit dem zum Spülen in der Schleuder verwendeten Spritzwasser fließen über die Rohrleitung 7 in den Kasten 8 ab; aus diesem wird die Lauge über die Rohrleitung 9 in den Sättiger 1, und zwar in eine oberhalb der Badflüssigkeit 2 um das Gasverteilerrohr 10 herum angeordnete Rinne 11 gebracht, welche sich oberhalb des Spiegels der Badflüssigkeit 2 befindet. Die aus der Schleuder abgelaufene Flüssigkeit gelangt auf diese Weise in das Sättigerbad 2 von oben her zurück. Das durch das mittlere Gasverteilerrohr 10 eingeführte Destillationsgas verläßt nach dem Durchtritt durch das Bad 2 den Sättiger durch das Rohr 12. Aus dem Laugekasten 8 wird nun durch den Ejektor 13 und das Heberrohr 14 ständig ein gewisser kleiner Teilstrom von Ammoniak-sättigerflüssigkeit, der aus dem Ablauf der Schleuder 6 stammt und je Stunde etwa ein Vierundzwanzigstel der Vorratsmenge an Badflüssigkeit 2 darstellt, über die Fortsetzungsrohrleitung 15 in den Kopf der zum Neutralisieren dienenden Berieselungsvorrichtung 16 übergeführt. Zugleich wird am Kopf derselben durch die Rohrleitung 17 ammoniak- und pyridinhaltiges Gaskühlungskondensat, das im Gaskühler 36 anfällt, ebenfalls in die Vorrichtung 16 eingeführt. Das besagte Gaskühlerkondensat wirkt also als Verdünnungsmittel für die zugeführte Ammoniak-sättigerflüssigkeit, wenn das Gemisch über das Berieselungsfüllwerk 19 nach dem Boden der Vorrichtung 16 abfließt. In diese Vorrichtung 16 wird nun am Fußteil ein ammoniakhaltiger Gas- oder Luftstrom eingeführt, der als Neutralisierungsmittel für die darübergerieselte schwefelsäurehaltige Ammoniak-sättigerflüssigkeit dient. Der ammoniakhaltige Gasstrom kann z. B. dadurch herbeigeführt werden, daß von dem Abgasrohr 12 des Sättigers 1 die Rohrleitung 21 abzweigt wird und das abgezogene ammoniakfreie Gas durch das anschließende Gebläse 22 oder mit eigenem Druck in den Fußteil des Rieselturms 23 eingeleitet und in dem Turm mit ammoniakhaltigem Wasser, z. B. Gaskühlerkondensat, das am Kopf durch das Rohr 24 zugeführt wird, berieselt wird. Dadurch wird Ammoniak dem eingeleiteten Gasstrom aufgeladen. Derselbe geht dann durch die Rohrleitung 25 in den Fußteil der Neutralisierungsvorrichtung 16 hinein. Das Ammoniak neutralisiert hier die freie Schwefelsäure der von oben her zuge-

führten Ammoniak-sättigerflüssigkeit; es fließt daher am Fuß durch die Rohrleitung 26 eine neutrale bzw. schwach ammoniakalische Flüssigkeit ab, welche noch einen gewissen Gehalt an Eisensulfid hat, das durch die Neutralisierung ausgefällt worden ist und in den Absetzbehälter 27 übergeführt wird, worin sich der Sulfidschlamm absetzt. Die verbleibende neutrale bzw. schwach ammoniakalische Ammoniumsalzlösung geht über die Rohrleitung 28 und die Pumpe 29 in ein Filter 30 hinein und wird von da aus über die Rohrleitung 31, 32 in das Bad 2 des Ammoniak-sättigers, und zwar auch in die oben erwähnte Rinne 11 zurückgeführt. Auf diesem Weg ist ein vollständiger Kreislauf der aus dem Sättigerbad bzw. der Schleuder 6 entnommenen Ammoniak-sättigerflüssigkeit durch die Neutralisierungsvorrichtung 16, den Absetzbehälter 27 und das Filter 30 hindurch zustande gebracht. Bei der Neutralisierung in 16 wird das ursprünglich als Pyridinsulfat in der Sättigerflüssigkeit vorhanden gewesene Pyridin freigemacht und dem durch 16 hindurchgeleiteten neutralisierenden Gasstrom aufgeladen. Dieser geht weiter durch die Abgangsrohrleitung 34, 35 in den Fuß eines als Querrohrkühler ausgebildeten Gaskühlers 36 hinein. Der Querrohrkühler wird, wenn erforderlich, zur Vermeidung von Ammoniumcarbonatansätzen über Leitungen 44 und 37 mit dem sich darin durch Kühlung ausscheidenden Kondensat gespült. Durch die Kühlung des bei 35 von unten her eingeführten Gasstromes in 36 wird aus ihm Kondensat ausgeschieden, welches Ammoniak und einen Teil des Pyridins enthält, und zwar als wässrige Lösung einen kleinen Teil der niederen Pyridine und die wasserunlöslichen Pyridine, die sich infolge höherer Dichte unten abscheiden. Die am Fuß gesammelte Ammoniakflüssigkeit geht durch den Absetzbehälter 40 hindurch. In diesem setzen sich die höheren Pyridine ab, welche sich nicht mit dem Wasser mischen und daher durch 41 abgezogen werden können. Das im Absetzbehälter verbleibende ammoniak- und pyridinhaltige Wasser wird durch die Rohrleitung 42 und die Pumpe 43 abgezogen und durch deren Druckleitung 44 in die Neutralisierungsvorrichtung 16 zurückgebracht, in der bei Temperaturen um 80° C das Pyridin wieder in den Gasstrom geht.

Das Zurückleiten der erwähnten Anteile des in 36 anfallenden Kondensates geschieht aus dem Grunde, damit sämtliches Pyridin, mit Ausnahme der höheren Pyridine, in der Gasphase vorhanden ist.

Der am Kopf des Gaskühlers 36 durch die Rohrleitung 48 abgehende Gasstrom, welcher das Pyridin mit Ausnahme der höheren Pyridine enthält, wird nun durch die Fortsetzungsrohrleitung 49 in den Fuß eines als Glockenwascher ausgebildeten Waschturmes 50 eingeleitet, den er am Kopf durch die Rohrleitung 51 verläßt. In diesem Waschturm 50 wird durch die Zufuhrrohrleitung 52 ein geeignetes Waschöl, besonders eine niedrig siedende Benzolwaschölfraktion zugeführt, welche beim Herüberrieseln über die Glockenböden aus dem von unten zugeleiteten pyridinhaltigen Gas das Pyridin auswäscht. Das pyridinhaltige Waschöl wird am Fuß des Turmes 50 durch die Rohrleitung 53 und die Pumpe 56 abgezogen und gelangt über deren Druckleitung 57 in einen oder zwei hintereinandergeschaltete Waschkästen 54 und wird hierin durch vorgelegte Schwefelsäure 55 geleitet, welche das Pyridin aus dem Öl als Pyridinsulfat auszieht. Das von Pyridin befreite Waschöl gelangt dann aus dem zweiten Waschkasten

54 über die Rohrleitung 52 in den Waschturm 50 zurück. Das pyridinhaltige Waschöl kann auch in die Benzolfabrik gegeben und dort mit dem benzol-angereicherten Waschöl zusammen destilliert werden. In diesem Fall fällt Pyridin in Lösung im Rohbenzol an und kann aus diesem bei der weiteren Aufarbeitung des Benzols auf gereinigte oder reine Produkte gewonnen werden.

Das von Pyridin befreite Gas geht zurück in den Gaskühler der Kondensationsanlage.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Gewinnung von Pyridin aus schwefelsäurehaltiger Ammoniak-sättigerflüssigkeit unter Neutralisierung eines aus dem Sättigerbad kontinuierlich entnommenen und später zurückgeführten beschränkten Teilstroms der Flüssigkeit durch ein ammoniakhaltiges Gas, dadurch gekennzeichnet, daß ein ammoniakhaltiger Gas- oder Luftstrom in einer Gegenstrom-Berieselungsvorrichtung kontinuierlich mit dem zu neutralisie-

renden Teil der Sättigerflüssigkeit bei Temperaturen von etwa 80° C in Berührung gebracht, dadurch das zu gewinnende Pyridin gasförmig in den Gasstrom übergeführt und hierauf das erhaltene pyridinhaltige Gasgemisch nach an sich bekannten Methoden aufgearbeitet wird.

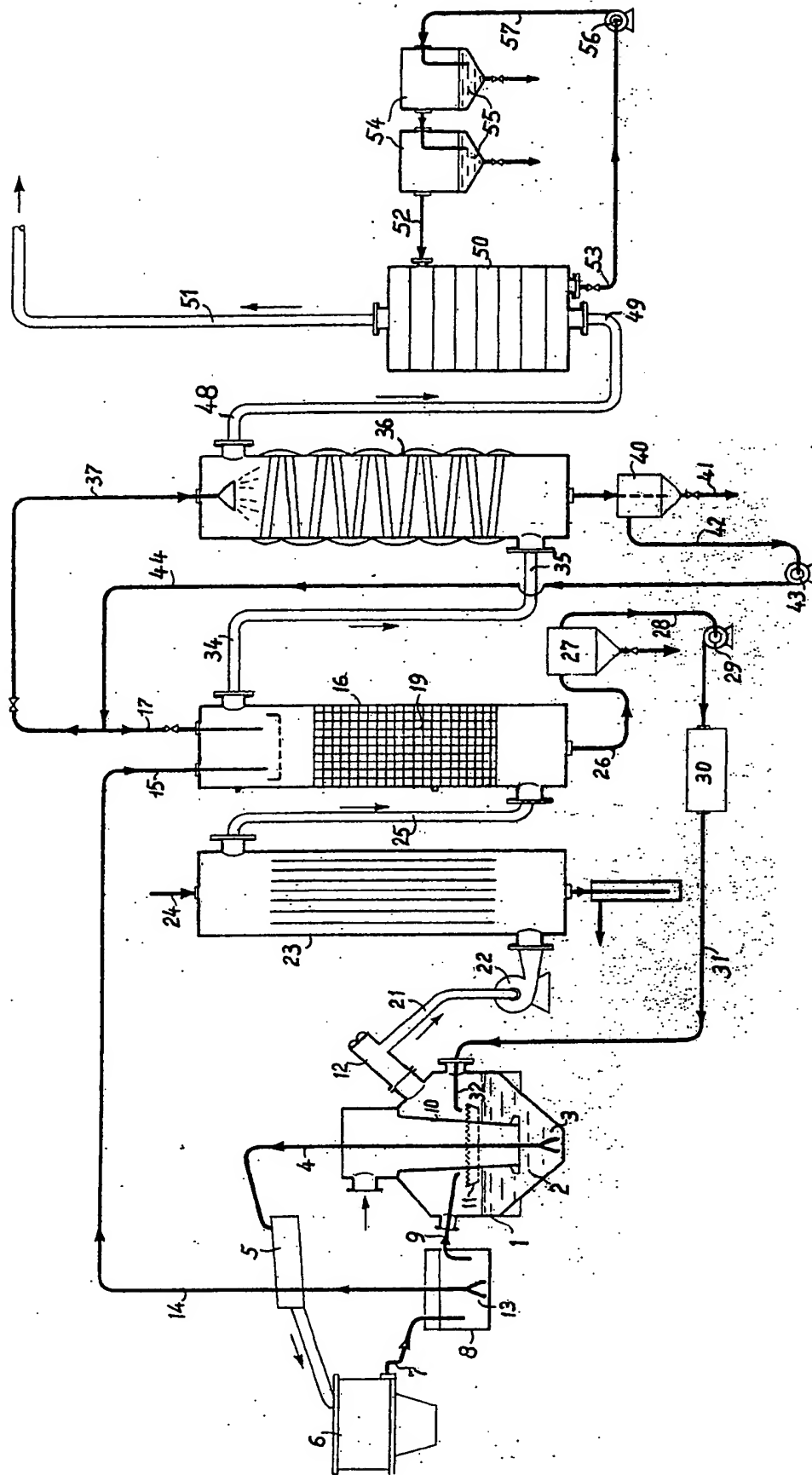
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mittels der Berieselungsvorrichtung erzeugte, das Pyridin tragende Gas- oder Luftstrom durch einen mittelbaren Gaskühler geleitet und dessen wässriges Kondensat in die Gegenstrom-Berieselungsvorrichtung gleichzeitig mit der Sättigerflüssigkeit eingeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der pyridinbeladene und gekühlte Gas- oder Luftstrom zur Entziehung des Pyridins mit einem gebräuchlichen Waschöl gewaschen wird.

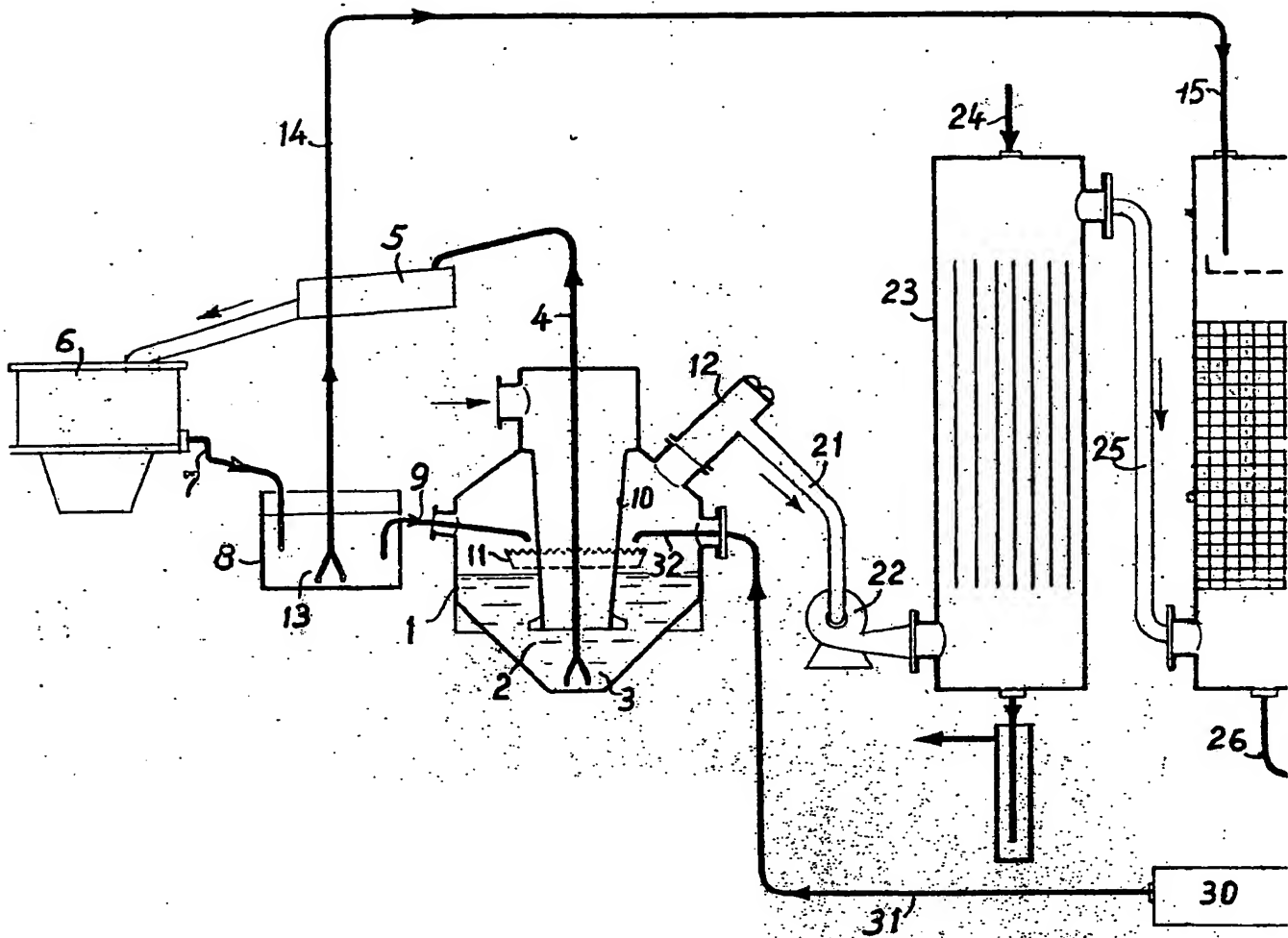
In Betracht gezogene Druckschriften:
USA.-Patentschriften Nr. 1 589 809, 2 279 585;
französische Patentschrift Nr. 973 195.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

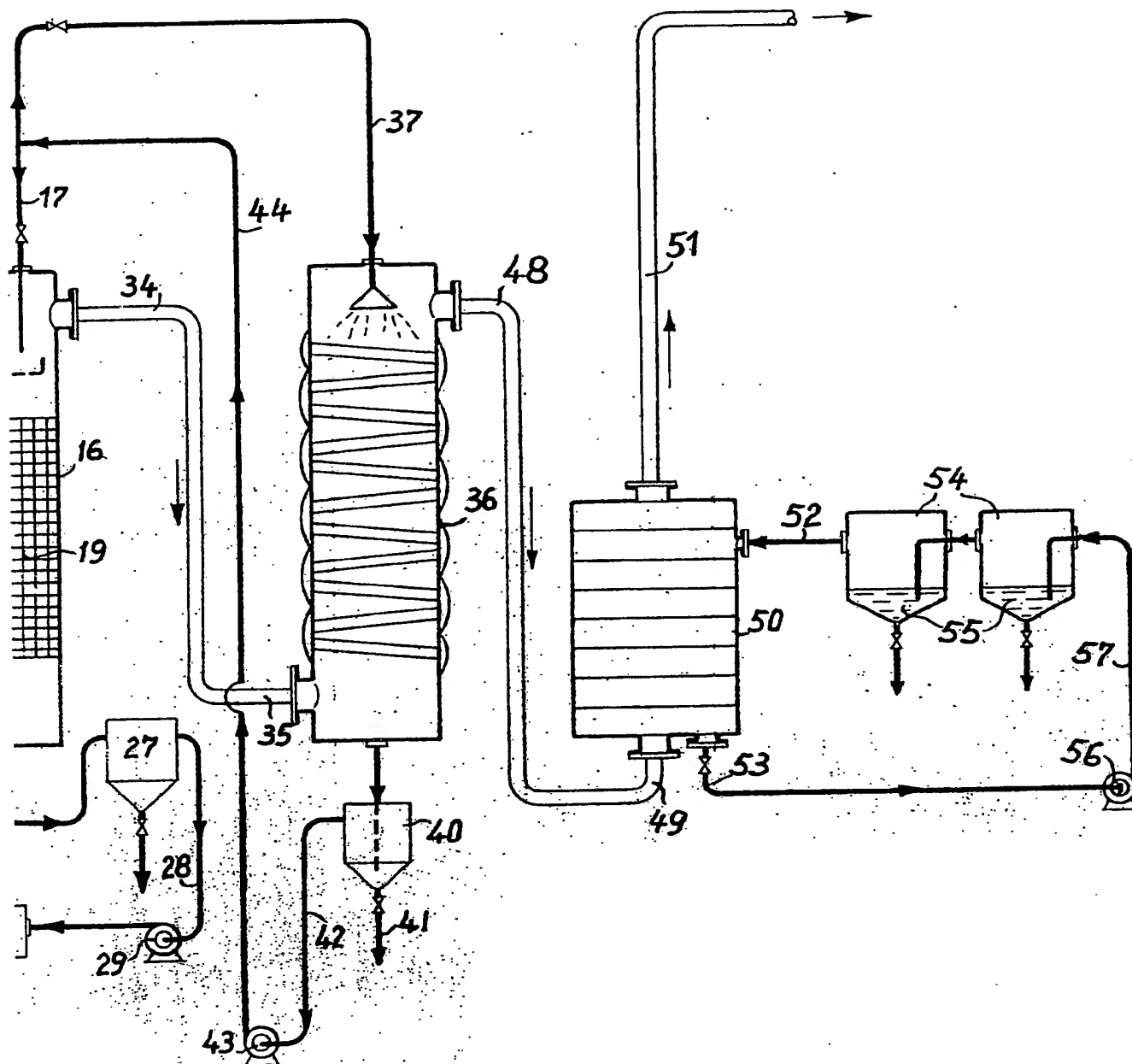
BEST AVAILABLE COPY



BEST AVAILABLE COPY



BEST AVAILABLE COPY



BEST AVAILABLE COPY